



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09299805 A**(43) Date of publication of application: **25.11.97**

(51) Int. Cl.

B01J 29/22**B01D 53/94**(21) Application number: **08140764**(22) Date of filing: **10.05.96**(71) Applicant: **TOKYO GAS CO LTD**(72) Inventor:
HOSHI FUMIYUKI
YAMAZEKI KENICHI
SATOKAWA SHIGEO
UCHIDA HIROSHI**(54) CATALYST FOR NOX-CONTAINING WASTE
GAS PURIFICATION, MANUFACTURE THE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To remarkably improve the durability of catalytic function and carry out efficient NOx-containing waste gas purification for a long duration by using a NOx-containing waste gas purification catalyst comprising mordenite bearing palladium and produced by depositing rhodium or platinum together with palladium on H type mordenite.

SOLUTION: At the time of producing a NOx-containing waste gas purification catalyst comprising mordenite bearing palladium, rhodium or platinum is deposited together with palladium on H-type mordenite. The quantity of palladium to be deposited on mordenite is so set as to be 0.1-5wt.% of palladium in the sum weight of the catalyst and the quantity of the deposited rhodium

and platinum is adjusted to be 0.12Rh21.0 and 0.1<Pt2 1.0 ratio to the quantity of palladium. To produce such a waste gas purification catalyst, palladium is deposited on mordenite by ion exchange using an aqueous solution of nitrate, acetate, chloride, etc., of palladium.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-299805

(43) 公開日 平成9年(1997)11月25日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 J 29/22

B 0 1 D 53/94

識別記号

庁内整理番号

F I

B 0 1 J 29/22

B 0 1 D 53/36

1 0 1 B

1 0 2 D

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-140764

(22) 出願日

平成8年(1996)5月10日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 星 文之

千葉県柏市増尾台2-10-1

(72) 発明者 山岡 憲一

東京都三鷹市牟礼1-6-3

(72) 発明者 里川 重夫

東京都大田区東雪谷2-17-10-103

(72) 発明者 内田 洋

神奈川県横浜市青葉区あざみ野3-2-15
-106

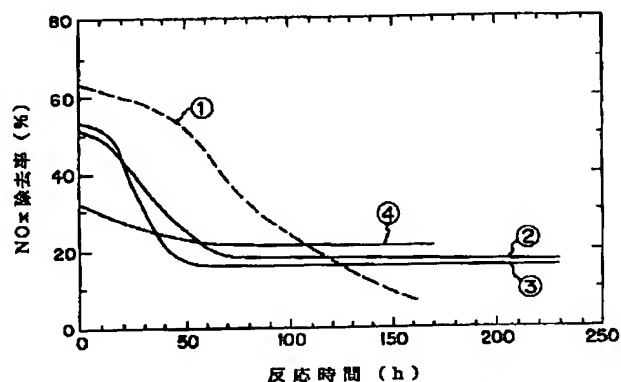
(74) 代理人 弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 NO_x含有排ガス浄化用触媒、その製造方法及びNO_x含有排ガスの浄化方法

(57) 【要約】

【課題】 モルデナイトに対してPdを担持させてなるNO_x含有排ガス浄化用触媒において、触媒としての耐久性を付与し、有効なNO_x浄化効果を長期にわたり持続させる。

【解決手段】 H型モルデナイトに対してPdとともにRh又はPtを担持させてなることを特徴とするNO_x含有排ガス浄化用触媒、その製造方法及びNO_x含有排ガスを、炭化水素還元剤の存在下、該触媒に接触させることを特徴とするNO_x含有排ガスの浄化方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】パラジウムを担持したモルデナイトからなるNO_x含有排ガス浄化用触媒であって、H型モルデナイトに対してパラジウムとともにロジウム又は白金を担持させてなることを特徴とするNO_x含有排ガス浄化用触媒。

【請求項2】モルデナイトに対するパラジウムの担持量が触媒全量中0.1～5wt%であり、ロジウム又は白金の担持量がパラジウム量に対してそれぞれ0.1≤Rh≤1.0又は0.1≤Pt≤1.0の範囲の重量割合である請求項1記載のNO_x含有排ガス浄化用触媒。

【請求項3】モルデナイトに対してパラジウムを担持させた後、焼成するか又は焼成することなく、ロジウム又は白金を担持させることを特徴とするH型モルデナイトに対してパラジウムとともにロジウム又は白金を担持させてなるNO_x含有排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項4】上記モルデナイトに対するパラジウムの担持をパラジウムの硝酸塩、酢酸塩、塩化物、錯塩の形の水溶液によるイオン交換により行う請求項3記載のNO_x含有排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項5】上記ロジウム又は白金の担持をロジウム又は白金の硝酸塩、酢酸塩、塩化物、錯塩の形の水溶液又は水性懸濁液による含浸により行う請求項3又は4記載のNO_x含有排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】NO_x含有排ガスを、炭化水素還元剤の存在下、H型モルデナイトに対してパラジウムとともにロジウム又は白金を担持させてなるNO_x含有排ガス浄化用触媒に接触させることを特徴とするNO_x含有排ガスの浄化方法。

【請求項7】上記NO_x含有燃焼排ガスが希薄燃焼方式の燃焼により発生する燃焼排ガスである請求項6記載のNO_x含有排ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、NO_x含有排ガスの浄化用触媒、その製造方法及び該触媒によるNO_x含有排ガスの浄化方法に関し、より詳しくは助触媒により触媒性能の耐久性を改善してなるパラジウム担持のモルデナイトからなるNO_x含有排ガス浄化用触媒、その製造方法及び該触媒によるNO_x含有排ガスの浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車、航空機、火力発電、各種工場等から排出される排ガスには燃料の燃焼により生成する炭酸ガス及び水蒸気に加え、NO_xやSO_xやCO、或いは臭気物質、ばいじん等のほか、未燃焼の炭化水素(HC)が含有されており、また産業廃棄物や都市ゴミ等の焼却時においては、それら廃棄物の由来や組成如何等にもよるが、それら物質に加えて塩化水素ガスなども発生する。

【0003】またガスエンジン、ガスタービン、ボイラー、或いは加熱炉などでは都市ガスその他メタン、エタン、プロパンなどを含む燃料ガスが使用されているが、その生成排ガスによる環境負荷の低減のため、或いは燃焼効率や熱効率を高めるために、空気比すなわち燃料ガスに対する空気の比率を燃料ガスリーン(lean)側、すなわち空気量を燃料ガスに対して燃料ガスの完全燃焼に必要な理論空気量の1.0～5.0倍、特に1.0～3.0倍とするいわゆる希薄燃焼方式が適用されてきている。

【0004】そして上記の点は、単一の駆動源(すなわち単一のエネルギー源)から電力、機械エネルギー及び熱エネルギーを生産し、エネルギーを高効率に利用可能とするいわゆるコージェネレーションシステム、或いはGHP(Gas Heat Pump)システムなどにおける希薄燃焼ガスエンジンについても同様である。しかしそのような希薄燃焼方式の場合には、その排ガス中に窒素酸化物(NO_x)や一酸化炭素などのほか、少量の未燃焼低級炭化水素(特にメタン)、多量の酸素、炭酸ガス及び水蒸気が共存することになる。

【0005】各種排ガス中のそれら成分のうちでも特にNO、NO₂等のNO_xの処理については、いわゆる排煙脱硝技術として、例えば無触媒還元法、接触分解法、非選択又は選択接触還元法、吸着法、電子線照射法、溶融塩吸収法、還元吸収法その他種々の方法が知られている。これらのうちその処理に当たり触媒を使用して浄化する接触還元法は、通常、NO_xを最終的にN₂に変え無害とするものであるため特に注目されるが、この触媒としてはPt、Rh、Pd等の貴金属、TiO₂、V₂O₅、Cr₂O₃、Fe₂O₃等の金属酸化物、希土類酸化物、硫化物その他各種のものが、その一種としてゼオライト系のものも知られている。

【0006】ゼオライトにはそれを構成するアルミナ(Al₂O₃)成分とシリカ(SiO₂)成分の割合、その結晶構造等の如何により数多くの種類があり、それぞれ異なった特性を有するが、その幾つかは触媒自体としては勿論、各種触媒用の担体としても使用される。本発明者等は、各種ゼオライトのうちでも特にモルデナイトに注目し、各種多方面から研究、開発を進めて一連の優れた成果を得ており、このうちモルデナイトにPdを担持させたものとしては特開平5-115751号、特開平7-251077号、特開平7-251030号、特開平7-303838号等を挙げることができる。

【0007】まず特開平5-115751号においては、モルデナイト型ゼオライトに対してコバルト、マンガン、ロジウム、白金又はパラジウムを担持してなる触媒を使用することにより、主要成分として窒素、酸素、水蒸気及び炭酸ガスを含有し、少量成分としてメタン等の低級炭化水素、NO_x及びCOを含む燃焼排ガスを有効に浄化するものである。また特開平7-251077

号によれば、モルデナイトを強酸性の鉄塩水溶液により変成し、また得られた変成モルデナイトにPd等の活性金属を担持させることにより、優れたNO_x除去能及びCO除去能を示すNO_x含有排ガス浄化用触媒が得られる。

【0008】さらに上記特開平7-251030号では、Pd担持のモルデナイト触媒を用い、還元剤としてメタンと酢酸とを同時に添加することにより、排ガス中のNO_x除去率を低温領域から高温領域まで幅広い温度範囲で大幅に改善し向上させることができ、また上記特開平7-303838号においては、モルデナイトに対してPdをその塩として水性媒体中アンモニウムイオン及び酢酸の共存下で担持させることにより、酸素濃度が0ppmから10%以上の範囲にわたって含まれるNO_x含有排ガスをきわめて有効に浄化することができる。

【0009】本発明者等は、これらPdを担持させたモルデナイトからなるNO_x含有排ガス浄化用触媒に対し助触媒としてイリジウム(Ir)を担持させることにより、それ本来のNO_x浄化能に加えて、その耐久性を大幅に改善しているが(特願平7-50469号)、引続きPd担持のモルデナイト触媒についてその耐久性の観点からさらに研究、検討を進めたところ、この触媒に対して助触媒として別途特定の金属、すなわちロジウム(Rh)又は白金(Pt)を担持させることにより、同じくその耐久性を大幅に改善できることを見出した。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】すなわち本発明は、モルデナイトに対してパラジウムを担持させてなるNO_x含有排ガス浄化用触媒において、該パラジウムとともに助触媒としてロジウム又は白金を担持させることにより、その触媒性能の耐久性を大幅に改善し、長期間にわたり有効なNO_x含有排ガス浄化用触媒、その製造方法及びこの触媒によるNO_x含有排ガスの浄化方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、パラジウム担持のモルデナイトからなるNO_x含有排ガス浄化用触媒であって、H型モルデナイトに対してパラジウムとともにロジウム又は白金を担持させてなることを特徴とするNO_x含有排ガス浄化用触媒を提供する。

【0012】また本発明は、モルデナイトに対してパラジウムを担持させた後、焼成するか又は焼成することなく、ロジウム又は白金を担持させることを特徴とするH型モルデナイトに対してパラジウムとともにロジウム又は白金を担持させてなるNO_x含有排ガス浄化用触媒の製造方法を提供し、さらに本発明は、NO_x含有排ガスを、炭化水素還元剤の存在下、H型モルデナイトに対してパラジウムとともにロジウム又は白金を担持させてなるNO_x含有排ガス浄化用触媒に接触させることを特徴とするNO_x含有排ガスの浄化方法を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】上記触媒を構成する原料モルデナイトとしては天然のもの、合成によるものを問わず使用することができ、このほか前述強酸性の鉄塩水溶液で処理した変成モルデナイト、モルデナイトの合成時に鉄を含有させたモルデナイト、モルデナイトの合成時に鉄及びマグネシウムを含有させたモルデナイト等も使用することができる。これらモルデナイトは、その出発原料としてはNa型、NH₄型、H型など何れの型でも差し支えないが、仕上りの触媒中ではH型モルデナイトであることが必要であり、このためNa型やNH₄型の場合には触媒製造の過程で最終的にH型となるよう変換することが必要である。

【0014】また、モルデナイトに対するPdの担持量としては、好ましくはモルデナイトを含む触媒全量中0.1~5wt%の範囲、より好ましくは0.5~1wt%である。また助触媒としてのRh又はPtについてはモルデナイト中、Pdとともに共存して有効な耐久性を付与し得る量を担持させる必要があり、またそのような量を担持させれば足りるが、Pd量に対して、Rhについては好ましくは0.1≤Rh≤1.0の範囲、Ptについては、好ましくは0.1≤Pt≤1.0の範囲の重量割合で含有させることができる。

【0015】次に、本発明触媒の製造方法としてはモルデナイトに対してPdとともにRh又はPtを担持させる手法により製造することができる。その好ましい一態様を述べると、まずモルデナイトに対してPdを担持させるが、原料モルデナイトがNa型である場合にはPd担持に先立ちNH₄型又はH型へ変換するのが好ましい。この変換はNa型モルデナイトを例えばアンモニウムイオン交換してNH₄型のモルデナイトとするか、さらに該NH₄型のモルデナイトを焼成してH型モルデナイトへ変換する。なお、NH₄型のモルデナイトに対してPdを担持させる場合には、以降で述べる何れかの焼成工程によりH型モルデナイトへ変換される。

【0016】Pdの担持法としてはモルデナイトに対してPdを均一に担持させ得る手法であればイオン交換法や湿式含浸法など特に限定はないが、好ましくはイオン交換法を適用する。この場合Pdをその塩、例えば硝酸塩、酢酸塩、塩化物、錯塩(ジクロロテトラアンミンパラジウム等)その他の形の水溶液とし、これを用いてイオン交換法によりモルデナイトに担持させる。またその担持に際して、それら水溶液にアンモニア水と酢酸を共存させることで、その担持をより効果的に行うことができ、また触媒特性を向上させることができる。

【0017】次いで、以上のようにして得たPd担持のモルデナイトに対し助触媒としてのRh又はPtを例えば含浸法により担持させる。この担持の態様としては

- (1) 該Pd担持のモルデナイトを焼成することなくRh又はPtを担持させるか、または(2) 該Pd担持の

モルデナイトを焼成した後、Rh又はPtを担持させることにより行うことができる。これら何れの態様による場合にも、その担持後乾燥、焼成する。このうち(2)の態様で得られた触媒は、(1)の担持態様で得られた触媒に比べれば、初期活性上は下回る傾向があるが、耐久性の点では遜色はなく、触媒活性を長期間にわたり持続させることができる。

【0018】上記Pd担持のモルデナイトに対してRh又はPtを含浸法により担持させる場合におけるRh又はPtの形態としては、これらRh又はPtをその塩の形の水溶液又は水性懸濁液とし、これらをPd担持のモルデナイトに対して含浸担持させる。それらの塩としては特に限定はなく、好ましくは水溶性の塩が使用されるが、Rh又はPtの塩の例としてはそれらの硝酸塩、酢酸塩、塩化物、錯塩(トリクロロヘキサアンミンロジウム、ジニトロジアンミン白金、トリクロロヘキサアンミン白金、等)を挙げることができる。

【0019】本発明に係る触媒の形態としては、粉末状、粒状、顆粒状(含:球状)、ペレット(円筒型、環状型)状、タブレット(錠剤)状、或いはハニカム(モノリス体)状その他適宜の形状に構成することができる。ただ本発明においてはこれら各形状の触媒に対して被処理排ガスを通して接触させる必要があるため、それが粉末状である場合には、これを充填した触媒層から可及的に逸散しないようにする必要がある。このため所定粒度範囲に整粒するか又は造粒し、或いは加圧成形や押出成形して用いるのが望ましい。このうち押出成形の場合には適宜所定長さに切断し、ペレット化して使用する。

【0020】また、上記ハニカム状の形態の場合については(a)本触媒を必要に応じバインダー等とともに押出成形してハニカム状とする、(b)本触媒をコーディエライト等のセラミック製材料やステンレス等の金属製材料により予め形成されたハニカムに対して担持させる等の態様で製造される。(c)、(b)の態様の変形例としては、例えばコーディエライト製のハニカムを用意し、これに対してモルデナイトの粉末を無機結合剤(例えばアルミナゾル、シリカゾル)とともに水性懸濁液としてウオッシュコートした後、例えば前記態様のとおり手順により、まずPd金属を、次いで助触媒を担持させる態様を採ることもできる。

【0021】本発明は、以上の触媒を使用してNO_x含有排ガス中のNO_xを無害のN₂に還元し、該排ガスを浄化するが、この場合還元剤の存在が不可欠であり、還元剤としては好ましくは低級炭化水素が使用される。被処理NO_x含有排ガス中に還元剤成分が含まれていないか又は含まれていても不十分である場合には、還元剤を必要量だけ添加して実施する。また本発明で使用する低級炭化水素としてはメタンであるのが望ましいが、この場合にはそのメタンとともに酢酸を添加してもよい。

【0022】NO_x含有排ガス中にはその起源等の如何によりNO_xに加えて各種成分が含まれているが、本触媒はそれら何れのNO_x含有排ガスにも有効に適用できる。そのうちでも都市ガス等を燃料とする希薄燃焼方式からの燃焼排ガスには、NO_xや一酸化炭素などのほか、少量の未燃焼低級炭化水素(特にメタン)、多量の酸素、炭酸ガス及び水蒸気が共存しており、しかも該NO_xは、他の燃焼条件如何にもよるが通常300ppm程度以下という微量で含まれているが、本触媒はこのような希薄燃焼方式からの燃焼排ガスにおける微量NO_xをも長期間にわたり有効に還元して浄化することができるものである。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明がこの実施例に限定されないことはもちろんである。実施例1ではモルデナイトに対してPdを担持させた後、焼成することなくRh又はPtを含浸担持させたモルデナイト触媒を使用した例を記載し、実施例2ではモルデナイトに対してPdを担持させた後焼成し、これにRh又はPtを含浸担持させたモルデナイト触媒を使用した例を示している。

【0024】《実施例1》

〈供試触媒の製造〉モルデナイト原料としてH型のモルデナイト(SiO₂/Al₂O₃モル比=13)の粉末を使用し、以下(1)~(3)及び(1)~(3)'のように、その粉末にPdを担持させた後、Rh又はPtを担持させてなるモルデナイト触媒を製造した。

【0025】(1)上記H型モルデナイトの粉末をイオン交換処理した。イオン交換処理用水溶液としては、酢酸パラジウム[Pd(CH₃COO)₂]を水と少量のアンモニア水を用いて水溶液とし、これに酢酸及びアンモニア水を加え、pH=7、濃度3.1g/lに調整したものを使用した。この水溶液に上記H型モルデナイト粉末を添加分散させ、温度50℃で3時間攪拌した後、この溶液を濾過した。得られた固形分を温度120℃にて一晚乾燥させて、Pd担持のモルデナイトを得た。Pd担持量は1.6wt%であった。以下この触媒を実施例1における比較例触媒と指称する。

【0026】(2)次いで、(1)で得たPd担持モルデナイトに対してRhを含浸担持させた。含浸液としては濃度0.12g/lの硝酸ロジウム[Rh(NO₃)₃]水溶液(pH=4)を使用した。この水溶液中に上記Pd担持のモルデナイトを添加し、温度50℃の湯浴上で、ロータリーエバポレーターを使用して減圧下、水分を蒸発除去しながら約2時間強制担持させた後、温度120℃で一晚乾燥させた。(3)引続き、その乾燥物を温度500℃で3時間焼成し、Pd及びRhを担持したモルデナイト触媒を得た。この供試触媒のPd担持量は1.6wt%、Rh担持量は0.3wt%であった。以下この触媒を供試触媒と指称する。

10

20

30

40

50

【0027】(2)'前記(1)で得た乾燥Pd担持モルデナイトに対してPtを含浸担持させた。含浸液としては濃度0.11g/lのジニトロジアンミン白金[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]にアンモニア水を加えてなる水溶液(pH=12)を使用した。この水溶液中に上記Pd担持モルデナイトを添加し、温度50℃の湯浴上でロータリーエバポレーターを使用して減圧下、水分を蒸発除去しながら約2時間強制担持させた後、温度120℃で一晩乾燥させた。(3)'その後、温度500℃で3時間焼成し、Pd及びPtを担持したモルデナイト触媒を得た。この供試触媒のPd担持量は1.6wt%、Pt担持量は0.3wt%であった。以下この触媒を供試触媒と指称する。

【0028】〈排ガス浄化試験〉以上で製造した比較例触媒、供試用触媒及び供試用触媒を用いて、NO_x含有排ガスの浄化試験を実施した。反応装置としては固定床流通型反応装置を使用した。これはステンレス製の反応管からなり、その内径10mm、長さ300mmのものである。試験方法としては以上で製造した比較例触媒、供試触媒及び供試用触媒の粉末をそれぞれ

$$\text{NO}_x \text{ 除去率 (\%)} = \frac{X - Y}{X} \times 100 \quad (1)$$

【0031】図1のとおり、まずモルデナイトにPdのみを担持した比較例触媒においては、試験開始当初NO_x除去率63%程度であったものが、50時間経過時までは緩慢に、それ以降は徐々に低下して行き、150時間経過時にはNO_x除去率10%程度にまで減少している。これに対して供試触媒の場合には、試験開始当初のNO_x除去率は50%強であり、以降徐々に低下するが、70時間経過時以降は殆んど変化はなく、NO_x除去率20%程度という安定した触媒効果を持続している。上記のとおり被処理ガス中のNO濃度は91ppmという微量であるにも拘わらず、それでもNO_x除去率約20%、すなわちそのNO濃度を長期間にわたり約70ppmへ減少させることができる。そしてこの点は供試触媒の場合についてもほぼ同様の傾向を示している。

【0032】《実施例2》

〈触媒の製造〉実施例1の〈触媒の製造〉中(1)の工程と同様に得たPd担持のモルデナイト(Pd担持量=1.6wt%)を温度500℃で3時間焼成した。この焼成後のPd担持モルデナイトに対して、以下のようにRh又はPtを担持させてモルデナイト触媒を製造した。

【0033】まず上記焼成後のPd担持モルデナイトに対してRhを含浸担持させた。含浸液としては濃度0.12g/lの硝酸ロジウム[Rh(NO₃)₃]水溶液(pH=4)を使用した。この水溶液中に上記焼成Pd担持のモルデナイトを添加し、温度50℃の湯浴上で、

*れプレス成形した後、破碎、整粒して355~710μmの粒子とし、各々4.5mlを上記反応管内に充填し、これを温度400℃に保ちながら被処理ガスを流通させて試験した。

【0029】被処理ガスとしてはNO=91ppm、CH₄=1090ppm、O₂=9.1%、CO=910ppm、CO₂=6.8%、水蒸気=9.1%、残部N₂(バランス)を含むガスを使用し、これを反応管に空間速度(SV)44,000h⁻¹で通して各触媒毎に試験した。図1はその結果であり、反応時間の経過に伴う触媒性能の変化を示している。図1中では比較例触媒、は供試触媒、は供試触媒についての結果である。

【0030】ここで「NO_x除去率(%)」とは、各測定時点での触媒層の入口部における排ガス中のNO_x濃度をX、触媒層の出口部におけるNO_x濃度をYとし、下記式(1)により算出したもので、この点実施例2についても同じである。

【数 1】

*20

X - Y

X

※ロータリーエバポレーターを使用して減圧下で水分を蒸発除去しながら約2時間強制担持させた後、温度120℃で一晩乾燥させた。(3)その後、温度500℃で3時間焼成し、PdとRhを担持したモルデナイト触媒を得た。この供試触媒のPd担持量は1.6wt%、Rh担持量は0.3wt%であった。以下この触媒を供試触媒と指称する。

【0034】一方、上記焼成後のPd担持モルデナイトに対してPtを含浸担持させた。含浸液としては濃度0.11g/lのジニトロジアンミン白金[Pt(NH₃)₂(NO₂)₂]にアンモニア水を加えてなる水溶液(pH=12)を用いた。この水溶液中に上記焼成後のPd担持モルデナイトを添加し、温度50℃の湯浴上で、ロータリーエバポレーターを使用して減圧下に水分を蒸発除去しつつ約2時間強制担持させた後、温度120℃で一晩乾燥させた。引き続き温度500℃で3時間焼成し、Pd及びPtを担持したモルデナイト触媒を得た。この供試触媒のPd担持量は1.6wt%、Pt担持量は0.3wt%であった。以下この触媒を供試触媒と指称する。

【0035】〈排ガス浄化試験〉次に、以上で製造した供試用触媒及び供試用触媒を用いて、NO_x含有排ガスの浄化試験を実施した。試験条件はすべて前記実施例1の場合と同様に実施した。供試用触媒の場合の結果を実施例1の結果と同じく図1に示す。図1のとおり、供試用触媒の場合、当初のNO_x除去率は30%強であり、以降僅かに低下する傾向にはあるが、例えば

※50

150時間経過時でもNO_x除去率23%強という安定な触媒効果を持続している。また図示していないが、供試触媒の場合には、NO_x除去率は当初は25%強であり、以降各時間毎供試用触媒の場合に比べれば幾分下回ったが、供試用触媒とほぼ同様な傾向を示し、安定な触媒効果を持続した。

【0036】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、H型モ *

* ルデナイトに対してパラジウムとともに助触媒としてロジウム又は白金を担持させることにより、触媒としての耐久性を付与し、有効なNO_x浄化効果を長期にわたり持続させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明触媒のNO_x除去性能上の耐久特性例を示す図。

【図1】

